

JAPANESE PATENT ABSTRACT (translation)

(11) Publication number: 53-32274

(43) Date of publication of application: 27.03.1978

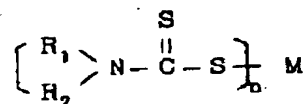
---

(21) Application number: 51-106253 (71) Applicant: IDEMITSU KOSAN

(22) Date of filing: 07.09.1976 (72) Inventor: KOZO TAKAHARA

FLAME-RETARDANT HYDRAULIC OIL COMPOSITION

A water-glycol type flame-retardant hydraulic oil composition includes 0.1wt% or more of a dithiocarbamate that is represented by the following general formula:



wherein R1 and R2 are unsubstituted or hydroxyl-substituted hydrocarbon groups having 1 to 12 carbon atoms and may be identical; M is a metal element selected from the group consisting of K, Na, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Ni, Cd, Pb, Bi, Sb, Sn, Te, Zr and Mo; and n is an integer number that is equal to the valence of M.

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—32274

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 10 M 3/32

識別記号

⑫日本分類  
54 B 47

庁内整理番号  
6865—46

⑬公開 昭和53年(1978)3月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭難燃性作動油組成物

⑮特 願 昭51—106253

⑯出 願 昭51(1976)9月7日

⑰発 明 者 高原孝三

市原市青葉台1丁目9番地6

⑱出 願 人 出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目1  
番1号

⑲代 理 人 弁理士 萩野平

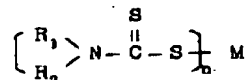
明 細 書

1. [発明の名称]

難燃性作動油組成物

2. [特許請求の範囲]

1. 一般式



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は場合により水酸基で置換されている  $C_1 \sim C_{12}$  の炭化水素基であつて、 $R_1$  および  $R_2$  は同一かまたはことなつていてもよく、 $M$  は金属元素で  $K$ 、 $Na$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Zn$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Pb$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Se$ 、 $Te$ 、 $Zr$  または  $Mo$  であり、 $n$  は金属  $M$  の原子価に相当する整数である)

で表わされるジチオカルバミン酸塩を0.1重量%以上添加したことを特徴とする水-グリコール系難燃性作動油組成物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は難燃性作動油に関する。更に詳しくい

えば、本発明は油圧装置における令属部品材料の疲労寿命を延長することのできる水-グリコール系難燃性作動油に関する。

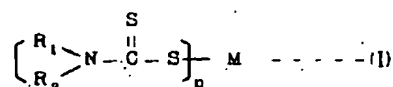
今日産業界における油圧作動の利用分野は拡大し、油圧機器用途はますます多岐化している。したがつて、作動油にも用途に応じていろいろな特性が要求されている。たとえば、金属を加熱して、変形しやすい状態にして圧延したり、鍛造して成形する設備機械の作動油としては、火災の危険防止の見地から燃えにくいという性質が、他の諸特性に優先して要求される。安全作業対策上および消防署の強い指導等により、市場では難燃性作動油(耐火性あるいは不燃性作動油ともいわれる。)の要求がたかまつている。市販されている難燃性作動油は、リン酸エステル系、エマルジョン系、水-グリコール系の三つのタイプに分けられる。一般にリン酸エステル系作動油では、パッキンシール材の選択が限られるという問題がある。また、エマルジョン系作動油では、エマルジョンの破壊が生じやすいなど乳化安定性に問題がある。一方、

水-グリコール系作動油は、鉱油系作動油に使用されるほとんどの油圧機器材料との適合性があり、貯蔵安定性も良好である。しかしながら、鉱油系作動油に比較して金属の疲労寿命の点で著しく劣り、金属材料が早期に疲労し破断するという欠点がある。P.KENNYとE.D.YARDEYは文献Wear, 20, 110(1972)で、雑態性作動油のタイプ別の金属疲労寿命に関する実験データを発表している。この実験結果によれば、水-グリコール系作動油の金属疲労寿命は鉱油系のそれに比較して約 $1/10$ 程度である。

本発明は水-グリコール系作動油の金属疲労寿命が短いという前記欠点を解消してこの欠点を改良するために種々研究を重ねた結果、特定の添加剤の採用によつて、この欠点を排除できることを見出し本発明を完成するに至つた。すなわち、本発明の目的は金属疲労寿命を延長することのできる水-グリコール系作動油組成物を提供することである。本発明によれば、上記の目的は、一般式

(I)

Fe または Pb 塩)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、あるいはビス(ヒドロキシエチル)ジチオカルバミン酸亜鉛ビス(ヒドロキシプロピル)ジチオカルバミン酸亜鉛、ビス(ヒドロキシブチル)ジチオカルバミン酸亜鉛、ビス(ヒドロキシヘキシル)ジチオカルバミン酸亜鉛等があげられる。上記ジチオカルバミン酸塩は水-グリコール系作動油にその0.1重量%以上添加すればよく、添加量が多いほど有効である。しかしながら添加量が大きくなるにつれて基油中に安定に溶解していることが困難になつてくるため、ジチオカルバミン酸塩の種類によるが1重量%以上添加するときには溶解助剤を併用することが好しい。溶解助剤としては当該技術分野における通常の乳化剤を使用することができ、たとえばポリオキシエチレンアルキルアミン(P.O.E. ステアシルアミン、P.O.E. オレイルアミン、P.O.E. ラウリルアミンなど。P.O.E. はポリオキシエチレンを意味する)、ジエチレングリコールアルキルエーテル(D.E.G. モノメチルエーテル、D.E.G. モノエチル



で表わされるジチオカルバミン酸塩を、通常の水-グリコール系作動油に0.1重量%以上添加することによつて達成される。

一般式(I)において、 $R_1$  および  $R_2$  は  $C_1 \sim C_{12}$  の炭化水素基で、互いに同一かまたはことなつてもよく、たとえばアルキル基、フェニル基、アルキル基とフェニル基あるいはベンジル基等があげられる。またこの炭化水素基の任意の位置の水素が任意の数の水素基で置換されていてもよい。Mは金属元素で、K, Na, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Ni, Cd, Pb, Bi, Sb, Se, Te, Zr または Mo である。nは整数で金属Mの原子価に相当する数である。このようなジチオカルバミン酸塩としては、たとえばジアルキル・ジチオカルバミン酸塩(K, Na, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Ni, Cd, Pb, Bi, Sb, Se, Te, Zr または Mo 塩)、N-エチル-N-フェニル・ジチオカルバミン酸塩(Zn,

ルエーテル、D.E.G. ジエチルエーテル、D.E.G. モノブチルエーテル、D.E.G. ジブチルエーテルなど。D.E.G. はジエチレングリコールを意味する。)あるいはアミノアルコール(1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール)等があげられる。これらの溶解助剤は1種または2種以上の混合物としてジチオカルバミン酸塩に対してその半量(重量比)以上を添加することが望ましい。本発明において使用する水-グリコール系作動油としては例えば特開昭51-19280号公報、米国特許第2947699号明細書などに開示されているものが使用できる。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例

##### (1) 試料の調製

本発明に係る水-グリコール系作動油(以下本発明品という。)は下記の比較油に本発明の必須成分であるジチオカルバミン酸塩および必要に応

し溶解助剤を添加して調製した。その処方方を第1表に示す。比較油は出光興産(株)製、市販水グリコール系難燃性作動油「ダフニーファイヤーブルーフ200G」(商品名)を用いた。

### (2) 金属疲労寿命の評価方法

金属の疲労寿命の測定装置は、ベアリングがころがり接触しながら疲労に至ることをシミュレートするために、石油製品耐荷重試験方法(JIS-K-2519)の装置を一応改造し、上部軸に取付けた球の回転によつて、下部の三球が回転できるようにしたものを用いた。この三球は自転しながら公転し、疲労すると振動が激しくなり、音が大きくなると同時に、ねじれ角が急激に増大する。このときを疲労寿命とし、この状態に至るまでに要する試験時間で評価した。試験条件は荷重10 kg/cm<sup>2</sup>、回転数770 rpm、油温(試験開始時の油温)20℃で行なった。

### (3) 金属疲労寿命の試験結果

第1表に本発明品(試料No 2~20)と比較品(試料No 21)の金属疲労寿命の試験結果を示す。

試料No 1~7はジアシル・ジチオカルバミン酸アンチモンについて、その添加量と金属疲労寿命との関係をみたもので、0.1重量%以上の添加しなければ疲労寿命延長の効果は得られないことがわかる。本発明によるカルバミン酸塩の添加効果は添加量と共に増大するけれども、添加量の上限はカルバミン酸塩の溶解性と原料コストの面から制約をうけるので5重量%以下とするのが好ましい。試料No 7~20は、ジチオカルバミン酸塩の添加量を1.0重量%とし、ジチオカルバミン酸塩の金属・炭化水素基の相違および溶解助剤を添加した場合における、カルバミン酸塩の添加量と金属疲労寿命との関係を検討したもので、いずれも比較品にくらべて金属疲労寿命が著しく延長されていることがわかる。ことに、溶解助剤を用いることによつて試料No 17、19および20でわかるとおり、金属疲労寿命が極めて著しく延長される。

第 1 表

試料No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
水-グリコール系難燃性作動油																					
ダフニーファイヤーブルーフ200G	9995	9990	9985	9980	9970	9950	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990	100
ジアシル・ジチオカルバミン酸・アンチモン	005	010	015	020	030	050	10													10	
ジメチル・ナトリウム								10													
カリウム								10													
亜鉛									10												
ジエチル・										10											
ジプロピル・											10									10	
ジブチル・												10									
ジペンチル・													10								
ジヘキシル・														10							
N-エチル-N-フェニル・															10						
ジベンジル・																10					
ビス(ヒドロキシエチル)・																	10				
ポリオキシエチレンラウリルアミン																			10	10	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル																	10				
1-アミノ-2-プロパノール																				10	
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
金属疲労寿命(分)	87	529	572	413	451	496	608	435	327	390	400	410	450	480	500	471	610	444	633	670	74